Université Abdelmalek Essaâdi
Faculté des sciences et techniques
Département de Génie Chimique
Tanger

09/10
semestre 1
MIPCI

T. D. de Chimie générale : Série n°5

1/2 Module C111 (Atomistique)

I- 1- Donner le diagramme de Lewis des molécules et ions suivants : Cl_2, CCl_4, H_2S, CO, H_3O^+, HOCl, ClNO, H_2S, SO_2, CH_3CN, PCl_3, PCl_5?
2- Ces molécules respectent elles la règle de l'octet?
3- Donner les types de liaison de chaque molécule?

II- Donner le diagramme de Lewis des molécules I_2, Br_2, Cl_2 et F_2?
1-Classer ces molécules par ordre de stabilité croissante?
2-Indiquer qualitativement la variation de leurs longueurs de liaison et de leurs énergies de dissociation?

III- 1- Donner le diagramme énergétique N_2 selon LCAO-OM? En déduire la configuration électronique et l'indice de liaison de N_2, N^+_2, N^-_2 et N^{2-}_2?
2-Classer ces particules par ordre de stabilité croissante?

IV-1- Tracer le diagramme énergétique de CO? En déduire les structures électroniques, les ordres de liaisons, les moments magnétiques et les propriétés magnétiques CO^+, CO, CO^-?
2- Classer ces espèces par ordre de stabilité croissante?

V- 1- Calculer le moment dipolaire de la molécule d'eau, sachant qu'il est égal à la somme vectorielle des moments dipolaires des 2 liaisons O-H?
2- Calculer le pourcentage ionique de la liaison O-H de l'eau?
l'angle entre les 2 liaisons O-H est de 104,5° , μ_{O-H}=1,51D et l_{O-H}=0,96Å.

VI-1- Etablir le diagramme d'énergie de la molécule LiF ?
2- Calculer le moment dipolaire de la liaison Li-F, sachant que le pourcentage ionique de LiF=84%, l_{Li-F}=1,53 Å ?.

ETUSUP .com

« TD de Chimie »
« générale n° 5 »

Exercice (I) :

1) 2) $\boxed{Cl_2}$ Cl Z = 17

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$

Cl [↑↓] [↑↓|↑↓|↑]
Cl [↑↓] [↑↓|↑↓|↑]

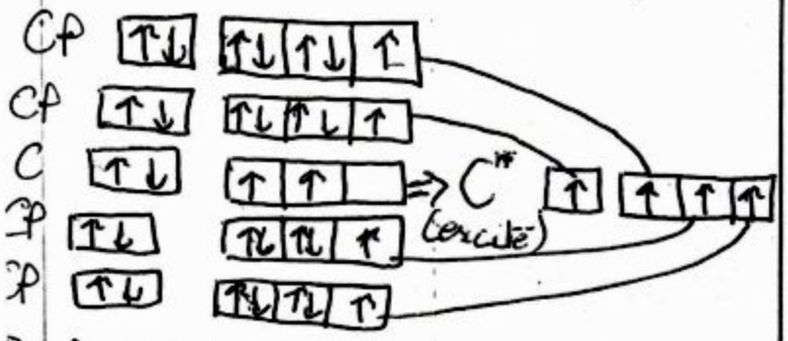
$|\overline{Cl} - \overline{Cl}|$

Règle de l'octet respectée (chaque atome est entouré de 4 paires d'é (8é))

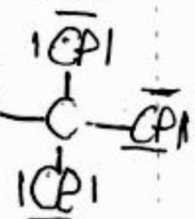
$\boxed{CCl_4}$ C, Z = 6 ⇒ $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

Cl [↑↓] [↑↓|↑↓|↑]
Cl [↑↓] [↑↓|↑↓|↑]
C [↑↓] [↑|↑|] ⇒ C^* (excité) [↑] [↑|↑|↑]
Cl [↑↓] [↑↓|↑↓|↑]
Cl [↑↓] [↑↓|↑↓|↑]

Règle de l'octet respectée

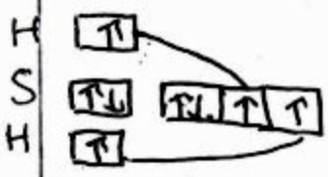


$|\overline{Cl}|$
$|\overline{Cl} - C - \overline{Cl}|$
$|\overline{Cl}|$



$\boxed{H_2S}$ H $1s^1$ et S, Z = 16

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$



H [↑]
S [↑↓] [↑↓|↑|↑]
H [↑]

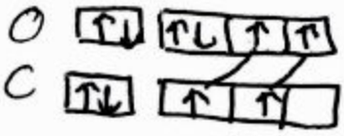
$H - \overline{S} - H$

Règle de l'octet respectée
Pour S, 4 doublets
Pour H, 1 doublet (He)

$\boxed{CO}$ O, Z = 8 ⇒ $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$

O [↑↓] [↑↓|↑|↑]
C [↑↓] [↑|↑|]

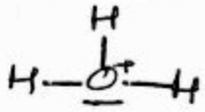
$|C = O\rangle$



Règle de l'octet non respectée

$\boxed{H_3O^+}$ O, Z = 8 $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$

O^+ $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$



H [↑]
O [↑↓] [↑|↑|↑]
H [↑]
H [↑]

H
$H - O^+ - H$

Règle de l'octet respectée

$\boxed{HOCl}$

H [↑]
O [↑↓] [↑↓|↑|↑]
Cl [↑↓] [↑↓|↑↓|↑]

$H - \overline{O} - \overline{Cl}|$

Règle de l'octet respectée

$\boxed{ClNO}$ N, Z = 7 ⇒ $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$

Cl [↑↓] [↑↓|↑↓|↑]
N [↑↓] [↑|↑|↑]
O [↑↓] [↑↓|↑|↑]

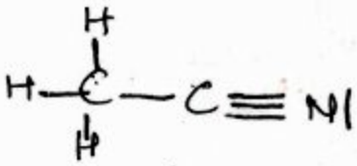
$|\overline{Cl} - \overline{N} = O\rangle$

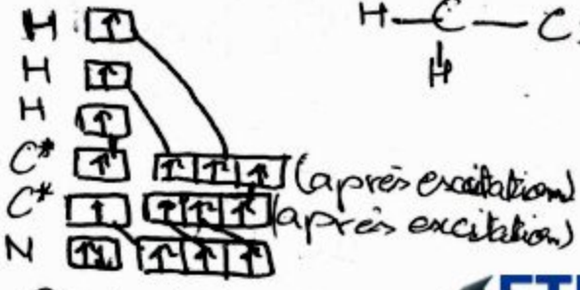
Règle de l'octet respectée

$\boxed{H_3CCN}$

H
$H - C - C \equiv N|$
H

H [↑]
H [↑]
H [↑]
C^* [↑] [↑|↑|↑] (après excitation)
C^* [↑] [↑|↑|↑] (après excitation)
N [↑↓] [↑|↑|↑]

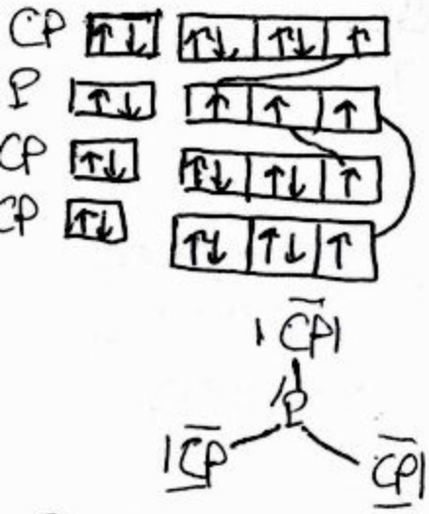




Règle de l'octet respectée

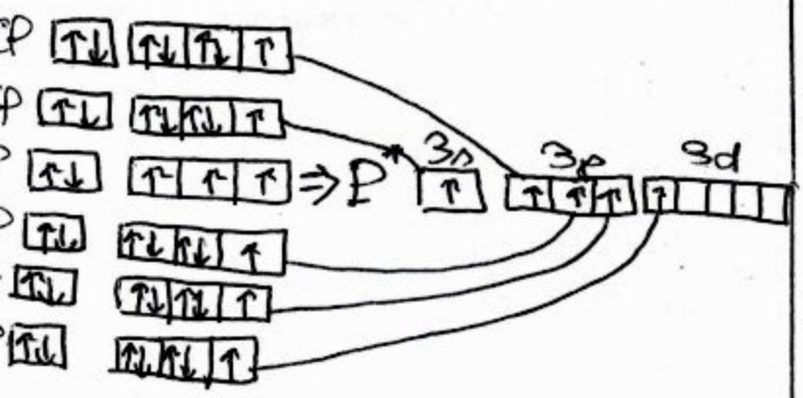
ETUSUP .com

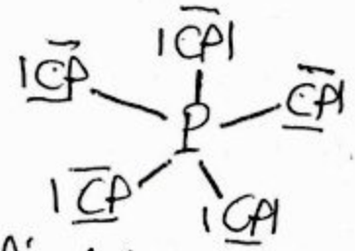
PCl_3 P : Z = 15 ⇒ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$



Règle de l'octet respectée

PCl_5

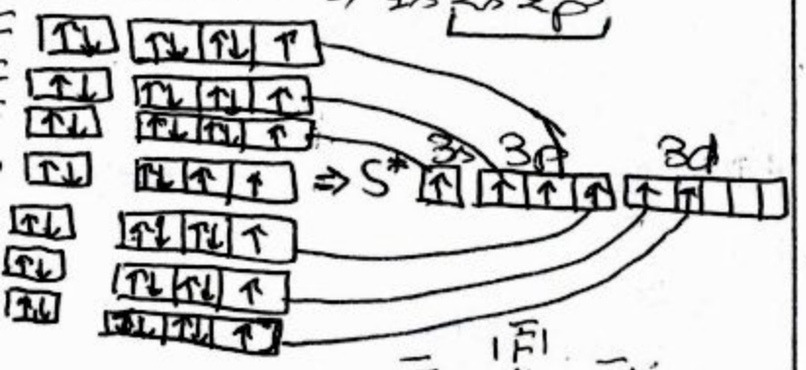


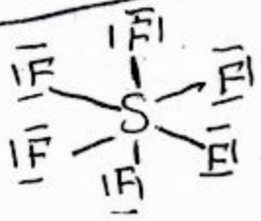


La règle de l'octet n'est pas respectée pour le P qui est entour de 5 doublets.

SF_6 S, Z = 16 ⇒ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

F, Z = 9 ⇒ $1s^2 2s^2 2p^5$





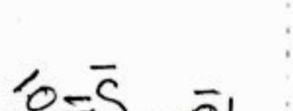
Règle de l'octet non respectée pour S car S est entourée de 6 doublets au lieu de 4

ETUSUP .com

SO_2

liaison par covalence dative

⇒ O^* excité (1 des 2 atomes fournit les 2 $\bar{e}$ de la liaison ⇒ liaison entre le doublet libre de S et l'orbitale vide de l'O)



Règle de l'octet respectée.

3) Pour toutes ces molécules, les liaisons sont simples, sauf

$|C=\bar{O}|$ (liaison double)

$|\bar{O}=\bar{S}-\bar{O}|$ (liaison double)

$H_3C-C\equiv N$ (liaison triple)

$|\bar{Cl}-N=\bar{O}|$ (liaison double)

Exercice (II) :

I_2, Br_2, Cl_2, F_2

(Voir construction Cl_2 ds (I))

F $2s^2 2p^5$ $|\bar{F}-\bar{F}|$

Cl $3s^2 3p^5$ $|\bar{Cl}-\bar{Cl}|$

Br $4s^2 4p^5$ $|\bar{Br}-\bar{Br}|$

I $5s^2 5p^5$ $|\bar{I}-\bar{I}|$

Pour une molécule A_2 C-à-d $|\bar{A}-\bar{A}|$ avec (A = F, Cl, Br, I)

χ_A ↗ ⇒ Facilité à gagner 1 e^- ↗ ⇒ Facilité d'électronégativité

de formation de la liaison A–A ↗ ⇒ Stabilité de la molécule A–A ↗ ⇒ Force de la liaison A–A ↗ ⇒ énergie de dissociation $\Delta H_D(A_2)$ ↗ ⇒ longueur de liaison A–A ↘

« TD de chimie générale n° 5 »

Exercice (II)

b) I_2 Br_2 Cl_2 F_2 →

X_A ↑

Force de la liaison A-A ↑

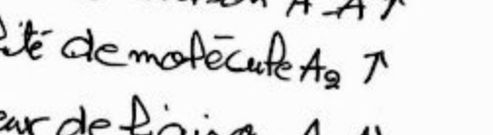
Stabilité de molécule A_2 ↑

Longueur de liaison A-A ↓

Energie de dissociation ↑ $H_D(A_2)$ ↑

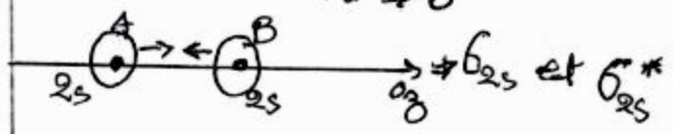
Théorie LCAO-MO (Combinaison linéaire des O.A ⇒ Orbitales moléculaires

A - B



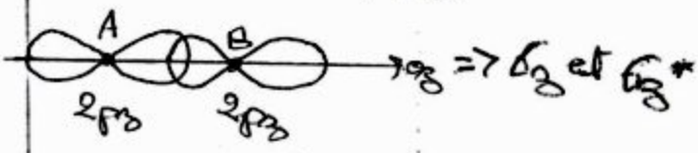
2px, 2py, 2pz 2px, 2py, 2pz

Recouvrement axial ⇒ σ



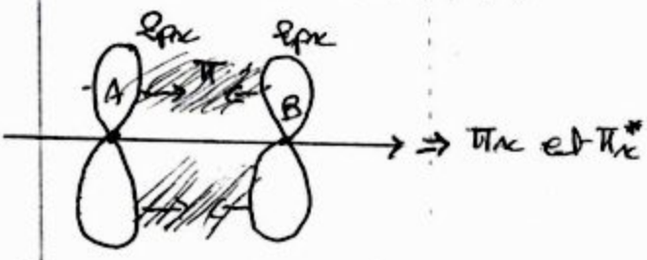
⇒ σ_{2s} et σ_{2s}^*

Recouvrement axial ⇒ σ



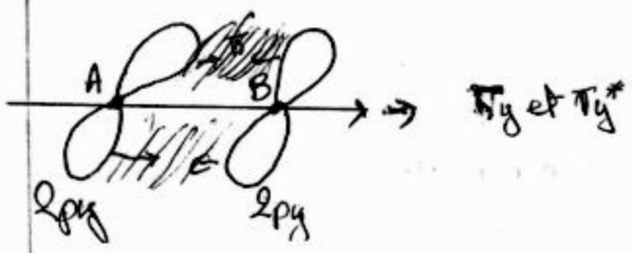
⇒ σ_z et σ_z^*

Recouvrement latéral ⇒ π



⇒ π_x et π_x^*

Recouvrement latéral ⇒ π



⇒ π_y et π_y^*

Récapitulation :

OA 2s (A) + OA 2s (B) ⇒ OM σ_{2s}(AB) + OM σ_{2s}^*(A

Recouvrement axial

OA $2p_z$(A) + OA $2p_z$(B) ⇒ OM σ_z(AB) + OM σ_z^*(A

Recouvrement axial

OA $2p_x$(A) + OA $2p_x$(B) ⇒ OM π_x(AB) + OM π_x^*(A

Recouvrement latéral

OA $2p_y$(A) + OA $2p_y$(B) ⇒ OM π_y(AB) + OM π_y^*(A

Recouvrement latéral

Ordre de liaison ou indice de liaison

$$i = \frac{1}{2}(n - n^*)$$

i : Nbre de liaison ds la molécule

n : nbre d'é ds les OM liantes

n^* : nbre d'é ds les OM antiliantes.

Conditions d'application de la théorie LCAO-MO :

1) Seules les OA de la couche externe sont combinées linéairement pour former des OM

2) Pour être combinées, les OA doivent avoir la m̂ symétrie et des énergies voisines.

3) On applique aux OM les m̂ règles de remplissage que pour les OA (Stabilité Pauli, Hund)

4) On a : $E_{\sigma_{2s}} < E_{\sigma_z} < E_{\pi_x, \pi_y}$

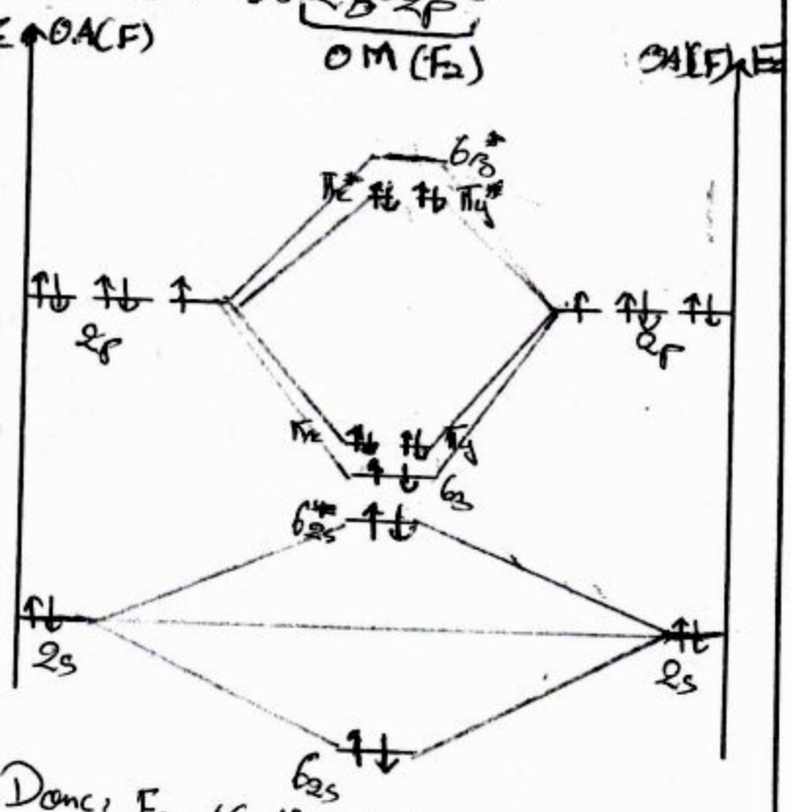
sauf cas particulier ; Z_A ou $Z_B = 7$ (ex : C, N) ⇒ $E_{2s} < E_{\pi_x, \pi_y} < E_{\sigma_z}$

5) Lorsque i_{AB} ↑ Stabilité (AB) ↑.

ETUSUP .com

Exemple, Molécule F_2, $F - F$

F, Z = 9, $1s^2 \underbrace{2s^2 2p^5}_{OM(F_2)}$

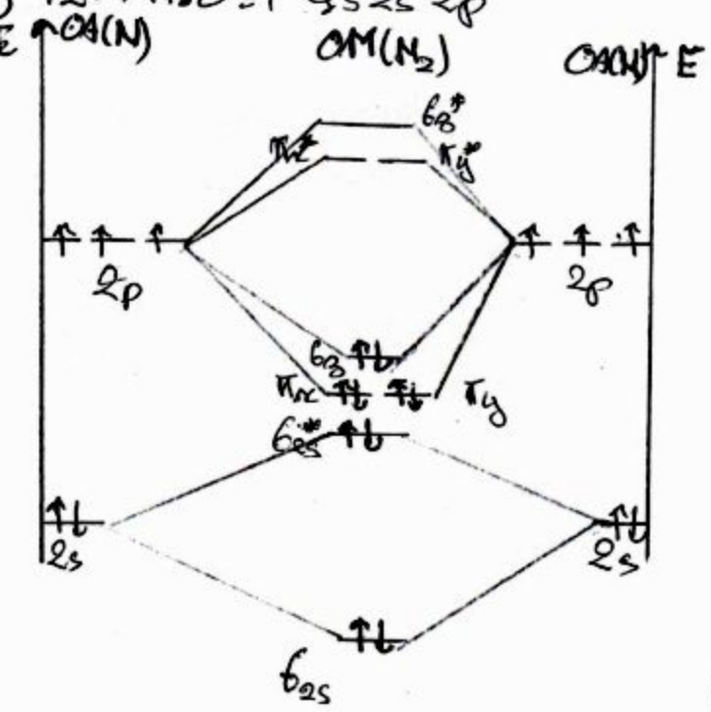


Donc, F_2, $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x,\pi_y)^4(\pi_x^*,\pi_y^*)^4$

$i_{F_2} = \frac{1}{2}(8-6) = 1$ liaison

Exercice III,

) N_2?, N : Z = 7 $1s^2 2s^2 2p^3$



$\boxed{N_2}$ $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_x,\pi_y)^4(\sigma_z)^2$

$i_{N_2} = \frac{1}{2}(8-2) = 3$ liaison $N \equiv N$

$\boxed{N_2^+}$ $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_x,\pi_y)^4(\sigma_z)^1$

$i_{N_2^+} = \frac{1}{2}(7-2) = \frac{5}{2}$

$\boxed{N_2^-}$ $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_x,\pi_y)^4(\sigma_z)^2(\pi_x^*,\pi_y^*)$

$i_{N_2^-} = \frac{1}{2}(8-3) = \frac{5}{2}$

$\boxed{N_2^{2-}}$ $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_x,\pi_y)^4(\sigma_z)^2\underbrace{(\pi_x^*)^1(\pi_y^*)}_{(\pi_x^*,\pi_y^*)}$

$i_{N_2^{2-}} = \frac{1}{2}(8-4) = 2$

$i_{N_2^{2-}} < i_{N_2^+} = i_{N_2^-} < i_{N_2}$

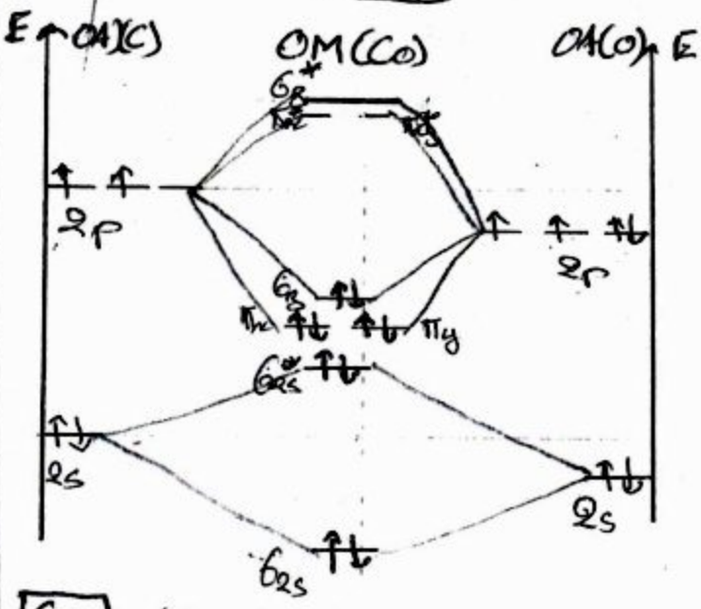
$\Rightarrow$ Stabilité (N_2^{2-}) < Stabilité (N_2^+) = Stabilité (N_2^-) < Stabilité (N_2)

Exercice IV,

1) CO, $\chi_O < \chi_C \Rightarrow$ les OA de l'O sont à des niveaux d'E plus bas que les OA du C.

C, Z = 6 $1s^2 \underbrace{2s^2 2p^2}$

O, Z = 8 $1s^2 \underbrace{2s^2 2p^4}$



$\boxed{CO}$, $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_x,\pi_y)^4(\sigma_z)^2$

$i_{CO} = \frac{1}{2}(8-2) = 3$

$\boxed{CO^+}$, $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_x,\pi_y)(\sigma_z)^1$

$i_{CO^+} = \frac{1}{2}(7-2) = \frac{5}{2}$

$\boxed{CO^-}$ $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_x,\pi_y)(\sigma_z)^2(\pi_x^*,\pi_y)^1$

$i_{CO^-} = \frac{1}{2}(8-3) = \frac{5}{2}$

$i_{CO^+} = i_{CO^-} < i_{CO}$

$\Rightarrow$ Stabilité (CO^+) = Stabilité (CO^-) < Stabilité (CO)

ETUSUP .com

Exercice III : Chimie générale TD 3

Moment magnétique

$$\boxed{\mu = [n(n+2)]^{1/2}}$$

avec n : nbre d'é célibataires de la molécule.

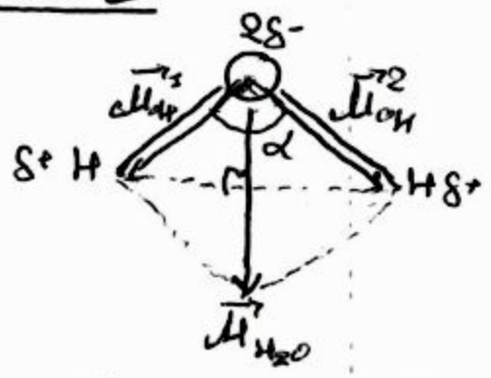
Prop paramagnétique : ⇒ présence d'é célibataires ⇒ $\mu \neq 0$ ⇒ les molécules sont attirées par le champ magnétique dans lequel elles sont placées.

Prop diamagnétiques ⇒ pas d'é célibataires ⇒ $\mu = 0$ ⇒ les molécules sont repoussées par le champ magnétique dans lequel elles sont placées.

Composé	CO	CO^+	CO^-
μ	$n=0 \Rightarrow \mu=0$	$n=1 \Rightarrow \mu=3^{1/2}$	$n=1 \Rightarrow \mu=3^{1/2}$
Propriétés magnétiques	Diamagnétique	paramagnétique	paramagnétique

Exercice V :

1.



$\mu^1_{OH} = \mu^2_{OH} = \mu_{OH}$ et $\vec{\mu}_{H_2O} = \vec{\mu}^1_{OH} + \vec{\mu}^2_{OH}$

$$\cos\frac{\alpha}{2} = \frac{\mu_{H_2O}/2}{\mu_{OH}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\mu_{H_2O} = 2\,\mu_{OH}\cos\frac{\alpha}{2}}$$

A.N. $\mu_{H_2O} = 2 \times 1{,}51 \times \cos\frac{104{,}5}{2}$

$$\boxed{\mu_{H_2O} = 1{,}85\,D}$$

2. % ionique (OH) dans H_2O

Définition :

$$\%\ \text{ionique}(OH) = \frac{\mu_{exp}}{\mu_{théo}} \times 100 = \frac{\mu_{exp}(OH)}{\mu_{ion}(OH)} \times 100$$

$$\mu_{ion}(OH) = 4{,}8\ D_{O-H}$$

D A°

$$\%\ \text{ionique}(OH) = \frac{1{,}51 \times 100}{4{,}8 \times 0{,}96}$$

$$\boxed{\%\ \text{ionique}(OH) = 33\%}$$

Exercice VI :

1) LiF :

Li ; Z = 3 ⇒ $1s^2 2s^1$

F ; Z = 9 ⇒ $1s^2 2s^2 2p^5$

On est dans le cas où $\chi_F \gg\gg \chi_{Li}$

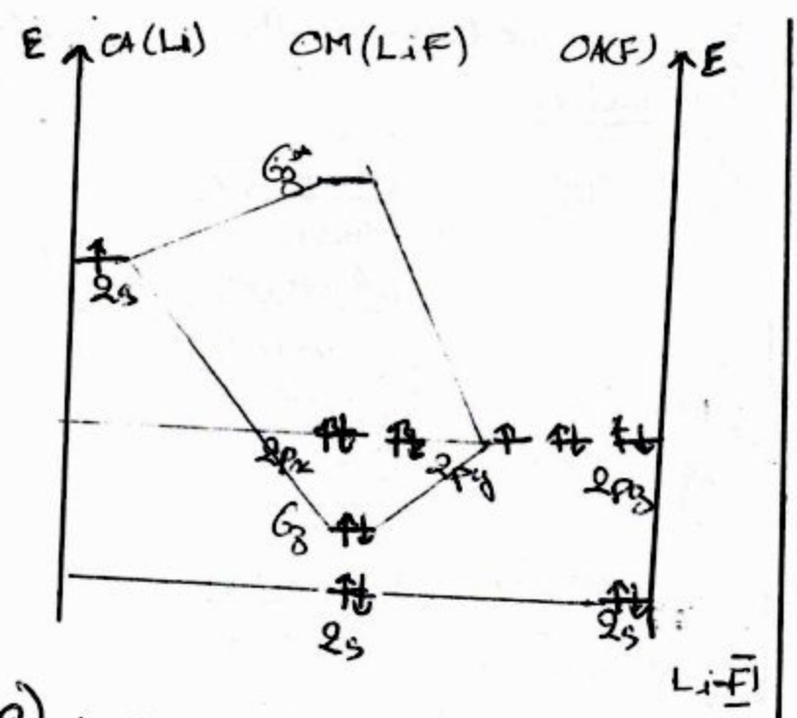
⇒ Les énergies des OA de même nature sont très différentes ⇒ recouvrement impossible entre 2s (Li) et 2s (F) car $E_{2s}(Li) \gg E_{2s}$

⇒ C'est 2s (Li) et $2p_z$ (F) qui ont des énergies voisines, donc qui peuvent se recouvrir

Recouvrement axial

⇒ σ_z et σ^*_z (2 O.M)

ETUSUP .com



2) Li-F M_{LiF} ?

% ionique (Li-F) = $\frac{M_{exp}(LiF) \times 100}{M_{théo}(LiF)}$

= $\frac{M_{exp}(LiF)}{M_{ion}(LiF)} \times 100$

$\Rightarrow M_{exp}(LiF) = \frac{M_{théo}(LiF) \times \%_{ionique}(LiF)}{100}$

$M_{exp}(LiF) = \frac{4,8 \cdot P_{Li-F} \times \%_{ionique}(LiF)}{100}$

$M_{exp}(LiF) = \frac{4,8 \times 1,53 \times 84}{100}$

$M_{exp}(LiF) = 6,171$

ETUSUP .com

ETUSUP.com

Programmation
Cours
Informatique
Optique
Chimie
Algébre
Corrigés
Mathématiques
Travaux Pratiques
Electricité
Physique
Résumés
Analyse
Diapo
Exercices
Livres
Contrôles Continus
Langues
MTU
Mécanique
Thermodynamique
Divers
Multimedia
Economie
Travaux Dirigés
Droit
Chimie Organique

et encore plus..